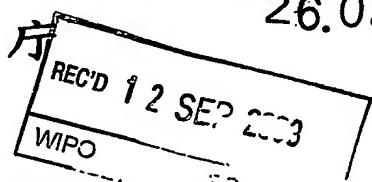


Rec'd PTO 01 FEB 2005
PCT/JP 03/10726
26.08.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月29日

出願番号

Application Number:

特願2002-250355

[ST.10/C]:

[J P 2002-250355]

出願人

Applicant(s):

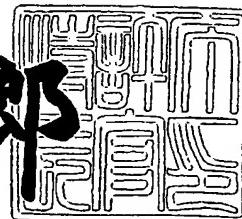
住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3028561

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 P154756
【提出日】 平成14年 8月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 A01N 37/14
A01N 37/34
C07C255/04
C07C 69/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 岡田 達

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 大平 大輔

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 大高 健

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

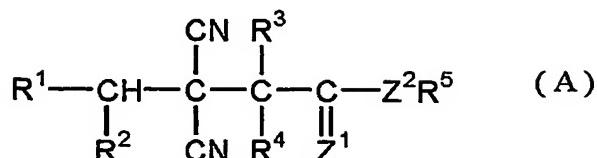
【書類名】 明細書

【発明の名称】 マロノニトリル化合物及びその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(A)



(式中、

R^1 は水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C6アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C6シクロアルキル基、若しくはC2-C4シアノアルキル基を表し；

R^2 は水素原子若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C6アルキル基を表し；

R^3 は水素原子若しくはC1-C6アルキル基を表し；

R^4 は水素原子若しくはC1-C6アルキル基を表し；

R^5 はハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C6アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C6アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C6アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C6シクロアルキル基若しくは（ハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C6シクロアルキル）C1-C3アルキル基を表すか、

又は R^4 と R^5 とが末端で結合して、C1-C3アルキル基で置換されていてもよいエチレン基若しくはC1-C3アルキル基で置換されていてもよいトリメチレン基を表してもよく；

Z^1 及び Z^2 は同一又は相異なり酸素原子若しくは硫黄原子を表す。)で示されるマロノニトリル化合物。

【請求項2】

式(A)で示されるマロノニトリル化合物を有効成分として含有することを特徴とする有害生物防除剤。

【請求項3】

式(A)で示されるマロノニトリル化合物の有効量を、有害生物又は有害生物の生息場所に施用することを特徴とする有害生物の防除方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はマロノニトリル化合物及びその用途に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来より有害生物の防除を目的として種々の有害生物防除剤が用いられているが、その効力は必ずしも十分でない場合があり、新しい十分な効力を有する有害生物防除剤の開発が求められている。

本発明は、新しい有害生物防除効力を有する化合物及びその化合物の有害生物防除用途を提供することを課題とする。

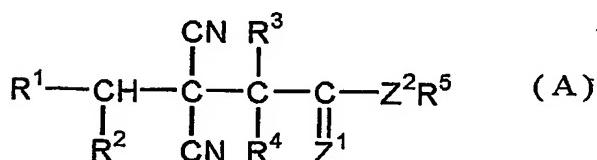
【0003】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は有害生物防除効力を有する化合物を見出すべく銳意検討を行った結果、後記式(A)で示されるマロノニトリル化合物が優れた有害生物防除効力を有することを見出し、本発明を完成した。

【0004】

すなわち、本発明は式(A)



(式中、

R^1 は水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C6アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C6アルケニル基、ハロゲン原子で

置換されていてもよいC₂—C₆アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC₃—C₆シクロアルキル基、若しくはC₂—C₄シアノアルキル基を表し；

R²は水素原子若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいC₁—C₆アルキル基を表し；

R³は水素原子若しくはC₁—C₆アルキル基を表し；

R⁴は水素原子若しくはC₁—C₆アルキル基を表し；

R⁵はハロゲン原子で置換されていてもよいC₁—C₆アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC₃—C₆アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC₃—C₆アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC₃—C₆シクロアルキル基若しくは（ハロゲン原子で置換されていてもよいC₃—C₆シクロアルキル）C₁—C₃アルキル基を表すか、

又はR⁴とR⁵とが末端で結合して、C₁—C₃アルキル基で置換されていてもよいエチレン基若しくはC₁—C₃アルキル基で置換されていてもよいトリメチレン基を表してもよく；

Z¹及びZ²は同一又は相異なり酸素原子若しくは硫黄原子を表す。）

で示されるマロノニトリル化合物（以下、本発明化合物と記す。）、本発明化合物を有効成分として含有することを特徴とする有害生物防除剤、及び本発明化合物の有効量を有害生物又は有害生物の生息場所に施用することを特徴とする有害生物の防除方法を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明化合物において、

R¹で示される

ハロゲン原子で置換されていてもよいC₁—C₆アルキル基としては例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ペンタ

フルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ヘプタフルオロプロピル基及び2-クロロ-1-メチルエチル基が挙げられ；

ハロゲン原子で置換されていてもよいC₂-C₆アルケニル基としては例えばビニル基、アリル基、1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1-フルオロビニル基、2-フルオロビニル基、1-クロロビニル基、2-クロロビニル基、2, 2-ジフルオロビニル基、2, 2-ジクロロビニル基、2, 2-ジブロモビニル基及び2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基が挙げられ；

ハロゲン原子で置換されていてもよいC₂-C₆アルキニル基としては例えばエチニル基、1-プロピニル基及び3-クロロ-2-プロピニル基が挙げられ；

ハロゲン原子で置換されていてもよいC₃-C₆シクロアルキル基としては例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2, 2-ジクロロシクロプロピル基及び2, 2, 3, 3-テトラフルオロシクロプロピル基が挙げられ；

C₂-C₄シアノアルキル基としては例えばシアノメチル基、1-シアノエチル基及び2-シアノエチル基が挙げられる。

【0006】

R²で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC₁-C₆アルキル基としては例えばメチル基、エチル基及びプロピル基が挙げられる。

【0007】

R³及びR⁴で表されるC₁-C₆アルキル基としては例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、t e r t -ブチル基及びイソブチル基が挙げられる。

【0008】

R⁵で示される

ハロゲン原子で置換されていてもよいC₁-C₆アルキル基としては例えばC₂-C₆アルキル基が挙げられ、具体的には例えばエチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s e c -ブチル基、t e r t -ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、t e r t -ペンチル基及びヘキシル基が挙げられ

;

ハロゲン原子で置換されていてもよいC₃—C₆アルケニル基としては例えばアリル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-2-プロペニル基及び3-メチル-2-ブテニル基が挙げられ；

ハロゲン原子で置換されていてもよいC₃—C₆アルキニル基としては例えば2-プロピニル基、2-ブチニル基及び3-ブチニル基が挙げられ；

ハロゲン原子で置換されていてもよいC₃—C₆シクロアルキル基としては例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が挙げられ；

(ハロゲン原子で置換されていてもよいC₃—C₆シクロアルキル) C₁—C₃アルキル基としては例えばシクロプロピルメチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチルメチル基及びシクロヘキシルメチル基が挙げられる。

【0009】

また、R⁴とR⁵とが末端で結合した場合のC₁—C₃アルキル基で置換されていてもよいエチレン基としては例えばエチレン基及びプロピレン基が挙げられ；C₁—C₃アルキル基で置換されていてもよいトリメチレン基としては例えばトリメチレン基が挙げられる。

【0010】

本発明化合物としては、例えば以下の態様が挙げられる。

式(A)においてR³が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR²が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR²及びR³が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR²、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；

【0011】

式(A)においてR¹がC₁—C₃アルキル基であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がC₁—C₃ハロアルキル基であるマロノニトリル化合物；

；

式(A)においてR¹がC₂—C₄アルケニル基であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がC2-C4ハロアルケニル基であるマロノニトリル化合物;

式(A)においてR¹がC3-C6シクロアルキル基であるマロノニトリル化合物;

式(A)においてR¹がC3-C6ハロシクロアルキル基であるマロノニトリル化合物;

【0012】

式(A)においてR¹がエチル基であるマロノニトリル化合物;

式(A)においてR¹がプロピル基であるマロノニトリル化合物;

式(A)においてR¹が2, 2, 2-トリフルオロエチル基であるマロノニトリル化合物;

式(A)においてR¹がビニル基であるマロノニトリル化合物;

式(A)においてR¹が2-メチル-1-プロペニル基であるマロノニトリル化合物;

式(A)においてR¹が1-プロペニル基であるマロノニトリル化合物;

式(A)においてR¹が2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基であるマロノニトリル化合物;

式(A)においてR¹がシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物;

式(A)においてR¹が2, 2-ジクロロ-1-シクロプロピル基であるマロノニトリル化合物;

【0013】

式(A)においてR¹がC1-C3アルキル基であり、R³が水素原子であるマロノニトリル化合物;

式(A)においてR¹がC1-C3ハロアルキル基であり、R³が水素原子であるマロノニトリル化合物;

式(A)においてR¹がC2-C4アルケニル基であり、R³が水素原子であるマロノニトリル化合物;

式(A)においてR¹がC2-C4ハロアルケニル基であり、R³が水素原子であるマロノニトリル化合物;

式(A)においてR¹がC3-C6シクロアルキル基であり、R³が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がC3-C6ハロシクロアルキル基であり、R³が水素原子であるマロノニトリル化合物；

【0014】

式(A)においてR¹がC1-C3アルキル基であり、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がC1-C3ハロアルキル基であり、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がC2-C4アルケニル基であり、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がC2-C4ハロアルケニル基であり、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がC3-C6シクロアルキル基であり、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がC3-C6ハロシクロアルキル基であり、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；

【0015】

式(A)においてR¹がC1-C3アルキル基でありR²が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がC1-C3ハロアルキル基であり、R²が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がC2-C4アルケニル基であり、R²が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がC2-C4ハロアルケニル基であり、R²が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がC3-C6シクロアルキル基であり、R²が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がC3-C6ハロシクロアルキル基であり、R²が水素原子

であるマロノニトリル化合物；

【0016】

式（A）において R^1 がC1-C3アルキル基であり、 R^2 及び R^3 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 がC1-C3ハロアルキル基であり、 R^2 及び R^3 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 がC2-C4アルケニル基であり、 R^2 及び R^3 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 がC2-C4ハロアルケニル基であり、 R^2 及び R^3 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 がC3-C6シクロアルキル基であり、 R^2 及び R^3 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 がC3-C6ハロシクロアルキル基であり、 R^2 及び R^3 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

【0017】

式（A）において R^1 がC1-C3アルキル基であり、 R^2 、 R^3 及び R^4 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 がC1-C3ハロアルキル基であり、 R^2 、 R^3 及び R^4 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 がC2-C4アルケニル基であり、 R^2 、 R^3 及び R^4 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 がC2-C4ハロアルケニル基であり、 R^2 、 R^3 及び R^4 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 がC3-C6シクロアルキル基であり、 R^2 、 R^3 及び R^4 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 がC3-C6ハロシクロアルキル基であり、 R^2 、 R^3 及び R^4 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

【0018】

式（A）において R^1 がエチル基であり、 R^3 が水素原子であるマロノニトリル化

合物：

式 (A) において R^1 がプロピル基であり、 R^3 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (A) において R^1 が 2, 2, 2-トリフルオロエチル基であり、 R^3 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (A) において R^1 がビニル基であり、 R^3 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (A) において R^1 が 2-メチル-1-プロペニル基であり、 R^3 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (A) において R^1 が 1-プロペニル基であり、 R^3 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (A) において R^1 が 2, 3, 3-トリフルオロー-2-プロペニル基であり、 R^3 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (A) において R^1 がシクロプロピル基であり、 R^3 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (A) において R^1 が 2, 2-ジクロロー-1-シクロプロピル基であり、 R^3 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

【0019】

式 (A) において R^1 がエチル基であり、 R^3 及び R^4 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (A) において R^1 がプロピル基であり、 R^3 及び R^4 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (A) において R^1 が 2, 2, 2-トリフルオロエチル基であり、 R^3 及び R^4 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (A) において R^1 がビニル基であり、 R^3 及び R^4 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (A) において R^1 が 2-メチル-1-プロペニル基であり、 R^3 及び R^4 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (A) において R^1 が 1-プロペニル基であり、 R^3 及び R^4 が水素原子である

マロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 が2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基であり、

R^3 及び R^4 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 がシクロプロピル基であり、 R^3 及び R^4 が水素原子である
マロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 が2, 2-ジクロロ-1-シクロプロピル基であり、 R^3 及
び R^4 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

【0020】

式（A）において R^1 がエチル基であり、 R^2 が水素原子であるマロノニトリル化
合物；

式（A）において R^1 がプロピル基であり、 R^2 が水素原子であるマロノニトリル
化合物；

式（A）において R^1 が2, 2, 2-トリフルオロエチル基であり、 R^2 が水素原
子であるマロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 がビニル基であり、 R^2 が水素原子であるマロノニトリル化
合物；

式（A）において R^1 が2-メチル-1-プロペニル基であり、 R^2 が水素原子で
あるマロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 が1-プロペニル基であり、 R^2 が水素原子であるマロノニ
トリル化合物；

式（A）において R^1 が2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基であり、
 R^2 が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式（A）において R^1 がシクロプロピル基であり、 R^2 が水素原子であるマロノニ
トリル化合物；

式（A）において R^1 が2, 2-ジクロロ-1-シクロプロピル基であり、 R^2 が
水素原子であるマロノニトリル化合物；

【0021】

式（A）において R^1 がエチル基であり、 R^2 及び R^3 が水素原子であるマロノニ
トリル化合物；

式(A)においてR¹がプロピル基であり、R²及びR³が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹が2, 2, 2-トリフルオロエチル基であり、R²及びR³が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がビニル基であり、R²及びR³が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹が2-メチル-1-プロペニル基であり、R²及びR³が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹が1-プロペニル基であり、R²及びR³が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹が2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基であり、R²及びR³が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がシクロプロピル基であり、R²及びR³が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹が2, 2-ジクロロ-1-シクロプロピル基であり、R²及びR³が水素原子であるマロノニトリル化合物；

【0022】

式(A)においてR¹がエチル基であり、R²、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がプロピル基であり、R²、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹が2, 2, 2-トリフルオロエチル基であり、R²、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹がビニル基であり、R²、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹が2-メチル-1-プロペニル基であり、R²、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹が1-プロペニル基であり、R²、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；

式(A)においてR¹が2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基であり、R²、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；
 式(A)においてR¹がシクロプロピル基であり、R²、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物；
 式(A)においてR¹が2, 2-ジクロロ-1-シクロプロピル基であり、R²、R³及びR⁴が水素原子であるマロノニトリル化合物。

【0023】

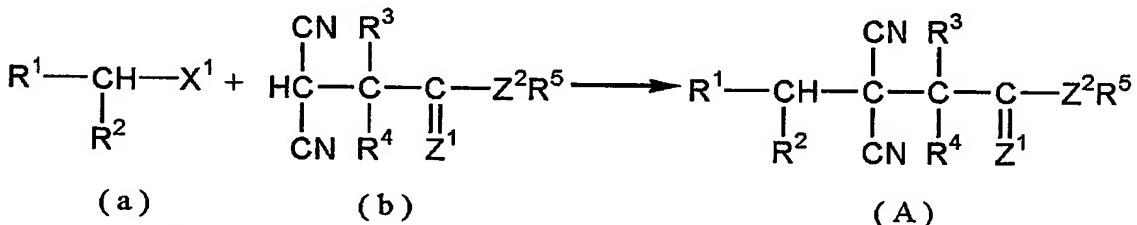
次に本発明化合物の製造法について説明する。

本発明化合物は例えば下記(製造法1)～(製造法3)に従って製造することができる。

【0024】

(製造法1)

式(A)で示される本発明化合物は、式(a)で示される化合物と式(b)で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。



(式中、X¹は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子又はメタンスルホニルオキシ基を表し、R¹～R⁵、Z¹及びZ²は前記と同じ意味を表す。)

該反応は、通常溶媒中、通常塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類及びこれらの混合物が挙げられる。

反応に用いられる塩基としては例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物及びトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等の第三級アミンが挙げられる。

反応に用いられる試剤の量は、式（b）で示される化合物1モルに対して、式（a）で示される化合物が通常1～10モルの割合であり、塩基が通常1～10モルの割合である。

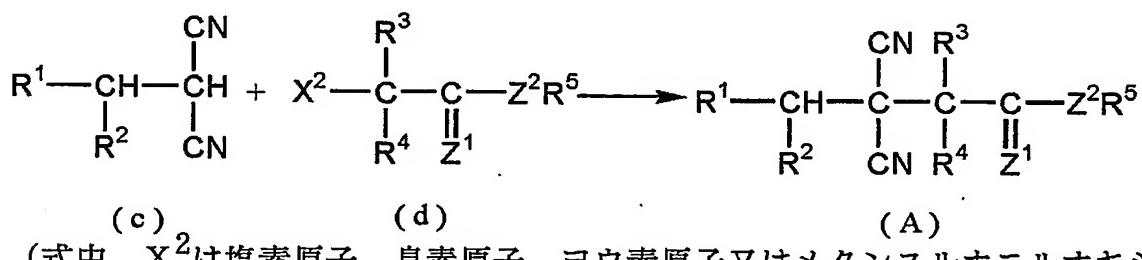
該反応の反応温度は通常-20～100℃の範囲であり、反応時間は通常0.1～24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出して得られた有機層を、乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式（A）で示される本発明化合物を単離することができる。単離した式（A）で示される本発明化合物は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等の操作により精製することもできる。

【0025】

(製造法2)

式（A）で示される本発明化合物は、式（c）で示される化合物と式（d）で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。



(式中、 X^2 は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子又はメタンスルホニルオキシ基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 Z^1 及び Z^2 は前記と同じ意味を表す。)

該反応は、通常溶媒中、通常塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類及びこれらの混合物が挙げられる。

反応に用いられる塩基としては例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物及びトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等の第三級アミンが挙げられる。

反応に用いられる試剤の量は、式（c）で示される化合物1モルに対して、式

(d) で示される化合物が通常1～10モルの割合であり、塩基が通常1～10モルの割合である。

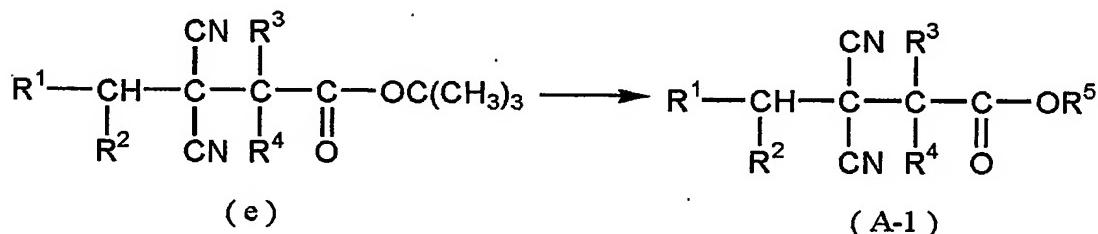
該反応の反応温度は通常-20～100℃の範囲であり、反応時間は通常0.1～24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出して得られた有機層を、乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(A)で示される本発明化合物を単離することができる。単離した式(A)で示される本発明化合物は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等の操作により精製することもできる。

【0026】

(製造法3)

本発明化合物のうち式(A-1)で示される化合物は、式(e)で示される化合物とトリフルオロ酢酸とを反応させ(前半工程)、得られた化合物と式 R^5O^-H で示されるアルコール化合物と反応させる(後半工程)ことにより製造することができる。



(前半工程)

前半工程の反応は例えば式(e)で示される化合物とトリフルオロ酢酸とを混合することにより行われる。

反応に用いられるトリフルオロ酢酸の量は式(e)で示される化合物1モルに対して、通常1～50モルの割合である。

該反応の反応温度は通常0～70℃の範囲であり、反応時間は通常0.1～24時間の範囲である。

反応終了後は反応混合物をそのまま濃縮し、必要に応じてさらに残渣にトルエン等の有機溶媒を加えて再度濃縮してから後半工程に付すことができる。

【0027】

(後半工程)

後半工程の反応は前半工程で得られた化合物と式 R^5OH で示されるアルコール化合物とを反応させることにより行われる。

該反応には通常トリフェニルホスフィン及びジアルキルアゾジカルボキシレート（ジイソプロピルアゾジカルボキシレート等）を反応剤として加えられる。

該反応は通常溶媒中で行われる。反応に用いられる溶媒としては例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン、メチレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類及びこれらの混合物が挙げられる。

反応に用いられる試剤の量は前半工程で用いた式（e）で示される化合物 1 モルに対してトリフェニルホスフィンが通常 1～5 モルの割合、ジアルキルアゾジカルボキシレートが通常 1～2 モルの割合、式 R^5OH で示されるアルコール化合物が通常 1～10 モルの割合である。

該反応の反応温度は通常 -20～100°C の範囲であり、反応時間は通常 0.1～24 時間の範囲である。

反応終了後は、例えば反応混合物にヘキサン等の脂肪族炭化水素化合物を加えてから濾過し、濾液を必要に応じて濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付す等の後処理操作を行うことにより式（A-1）で示される本発明化合物を単離することができる。

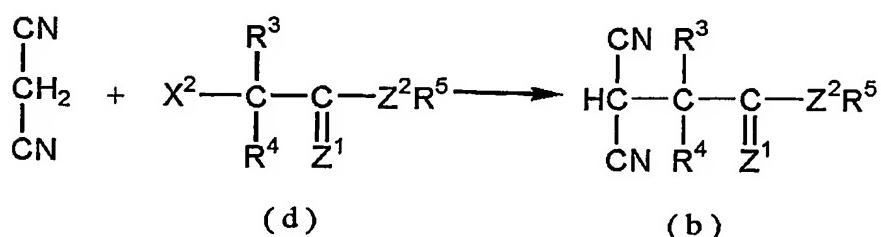
【0028】

（製造法 3）の原料化合物である式（e）で示される化合物は、例えば（製造法 1）又は（製造法 2）にしたがって製造することができる。

【0029】

次に本発明化合物の製造中間体の製造について説明する。

式（b）で示される化合物は例えば式（d）で示される化合物とマロノニトリルとを反応させることにより製造することができる。



(式中、R³～R⁵、Z¹、Z²及びX²は前記と同じ意味を表す。)

該反応は、通常溶媒中、通常塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類及びこれらの混合物が挙げられる。

反応に用いられる塩基としては例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物及びトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等の第三級アミンが挙げられる。

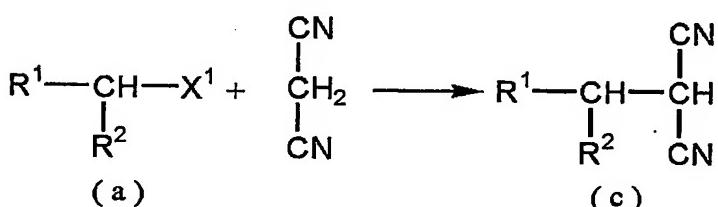
反応に用いられる試剤の量は、マロノニトリル1モルに対して、式(d)で示される化合物が通常1～10モルの割合であり、塩基が通常1～10モルの割合である。

該反応の反応温度は通常-20～100℃の範囲であり、反応時間は通常0.1～24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出して得られた有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(b)で示される化合物を単離することができる。単離した式(b)で示される化合物は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等の操作により精製することもできる。

【0030】

式(c)で示される化合物は例えば式(a)で示される化合物とマロノニトリルとを反応させることにより製造することができる。



(式中、R¹、R²及びX¹は前記と同じ意味を表す。)

該反応は、通常溶媒中、通常塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロ

ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、メチル-*t e r t*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類及びこれらの混合物が挙げられる。

反応に用いられる塩基としては例えは炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物及びトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等の第三級アミンが挙げられる。

反応に用いられる試剤の量は、マロノニトリル1モルに対して、式(a)で示される化合物が通常1~10モルの割合であり、塩基が通常1~10モルの割合である。

該反応の反応温度は通常-20~100°Cの範囲であり、反応時間は通常0.1~24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出して得られた有機層を、乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(c)で示される化合物を単離することができる。単離した式(c)で示される化合物は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等の操作により精製することもできる。

【0031】

また、式(c)で示される化合物はJ. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 2589-2592 (1991)に記載された方法により製造することもできる。

【0032】

本発明化合物が防除効力を示す有害生物としては、例えは有害昆虫や有害ダニ類等の有害節足動物類及びセンチュウ等の有害線形動物が挙げられ、具体的には例えは以下のものが挙げられる。

【0033】

半翅目害虫：ヒメトビウンカ (*Laodelphax striatellus*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、セジロウンカ (*Sogatella furcifera*) 等のウンカ類、ツマグロヨコバイ (*Nephrotettix cincticeps*)、タイワンツマグロヨコバイ (*Nephrotettix virescens*) 等のヨコバイ類、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、モ

モアカアブラムシ (*Myzus persicae*) 等のアブラムシ類、アオクサカメムシ (*Nezara antennata*)、ホソヘリカメムシ (*Riptortus clavetus*)、オオトゲシラホシカメムシ (*Eysarcoris lewisi*)、トゲシラホシカメムシ (*Eysarcoris parvus*)、チャバネアオカメムシ (*Plautia stali*)、クサギカメムシ (*Halyomorpha mista*) 等のカメムシ類、オンシツコナジラミ (*Trialeurodes vaporariorum*)、シルバーリーフコナジラミ (*Bemisia argentifolii*) 等のコナジラミ類、アカマルカイガラムシ (*Aonidiella aurantii*)、サンホーゼカイガラムシ (*Comstockaspis perniciosa*)、シトラススノースケール (*Unaspis citri*)、ルビーロウムシ (*Ceroplastes rubens*)、イセリヤカイガラムシ (*Icerya purchasi*) 等のカイガラムシ類、グンバイムシ類、キジラミ類等。

【0034】

鱗翅目害虫：ニカメイガ (*Chilo suppressalis*)、コブノメイガ (*Cnaphalocrocius medinalis*)、ワタノメイガ (*Notarcha derogata*)、ノシメマダラメイガ (*Polodia interpunctella*) 等のメイガ類、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、アワヨトウ (*Pseudaletia separata*)、トリコブルシア属、ヘリオティス属、ヘリコベルバ属等のヤガ類、モンシロチョウ (*Pieris rapae*) 等のシロチョウ類、アドキソフィエス属、ナシヒメシンクイ (*Grapholita molesta*)、コドリンガ (*Cydia pomonella*) 等のハマキガ類、モモシンクイガ (*Carposina nipponensis*) 等のシンクイガ類、リオネティア属等のハモグリガ類、リマントリア属、ユーブロクティス属等のドクガ類、コナガ (*Plutella xylostella*) 等のスガ類、ワタアカミムシ (*Pectinophora gossypiella*) 等のキバガ類、アメリカシロヒトリ (*Hyphantria cunea*) 等のヒトリガ類、イガ (*Tinea translucens*)、コイガ (*Tineola bisselliella*) 等のヒロズコガ類等。

【0035】

双翅目害虫：アカイエカ (*Culex pipiens pallens*)、コガタアカイエカ (*Culex tritaeniorhynchus*)、ネッタイイエカ (*Culex quinquefasciatus*) 等のイエカ類、ネッタイシマカ (*Aedes aegypti*)、ヒトスジシマカ (*Aedes albopictus*) 等のエーデス属、 (*Anopheles sinensis*) 等のアノフェレス属、ユスリカ類、イエバエ (*Musca domestica*)、オオイエバエ (*Muscina stabulans*) 等のイエバエ

類、クロバエ類、ニクバエ類、ヒメイエバエ類、タネバエ (*Delia platura*)、タマネギバエ (*Delia antiqua*) 等のハナバエ類、ミバエ類、ショウジョウバエ類、チョウバエ類、ブユ類、アブ類、サシバエ類、ハモグリバエ類等。

【0036】

鞘翅目害虫：ウエスタンコーンルートワーム (*Diabrotica virgifera virgifera*)、サザンコーンルートワーム (*Diabrotica undecimpunctata howardi*) 等のコーンルートワーム類、ドウガネブイブイ (*Anomala cuprea*)、ヒメコガネ (*Anomala rufocuprea*) 等のコガネムシ類、メイズウィーピル (*Sitophilus zeamais*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、アズキゾウムシ (*Callosobruchus chienensis*) 等のゾウムシ類、チャイロコメノゴミムシダマシ (*Tenebrio molitor*)、コクヌストモドキ (*Tribolium castaneum*) 等のゴミムシダマシ類、イネドロオイムシ (*Oulema oryzae*)、ウリハムシ (*Aulacophora femoralis*)、キスジノミハムシ (*Phyllotreta striolata*)、コロラドハムシ (*Leptinotarsa decemlineata*) 等のハムシ類、シバンムシ類、ニジュウヤホシテントウ (*Epiplachna vigintioctopunctata*) 等のエピラクナ類、ヒラタキクイムシ類、ナガシンクイムシ類、カミキリムシ類、アオバアリガタハネカクシ (*Paederus fuscipes*) 等。

【0037】

ゴキブリ目害虫：チャバネゴキブリ (*Blattella germanica*)、クロゴキブリ (*Periplaneta fuliginosa*)、ワモンゴキブリ (*Periplaneta americana*)、トビイロゴキブリ (*Periplaneta brunnea*)、トウヨウゴキブリ (*Blatta orientalis*) 等。

【0038】

アザミウマ目害虫：ミナミキイロアザミウマ (*Thrips palmi*)、ネギアザミウマ (*Thrips tabaci*)、ミカンキイロアザミウマ (*Frankliniella occidentalis*)、ヒラズハナアザミウマ (*Frankliniella intonsa*) 等。

膜翅目害虫：アリ類、スズメバチ類、アリガタバチ類、ニホンカブラバチ (*Athalia japonica*) 等のハバチ類等。

【0039】

直翅目害虫：ケラ類、バッタ類等。

隠翅目害虫：ネコノミ (*Ctenocephalides felis*)、イヌノミ (*Ctenocephalides canis*)、ヒトノミ (*Pulex irritans*)、ケオプスネズミノミ (*Xenopsylla cheopis*) 等。

シラミ目害虫：コロモジラミ (*Pediculus humanus corporis*)、ケジラミ (*Phthirus pubis*)、ウシジラミ (*Haematopinus eurysternus*)、ヒツジジラミ (*Dalmania ovis*) 等。

シロアリ目害虫：ヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus*)、イエシロアリ (*Coptotermes formosanus*) 等。

【0040】

ダニ目害虫：ナミハダニ (*Tetranychus urticae*)、カンザワハダニ (*Tetranychus kanzawai*)、ミカンハダニ (*Panonychus citri*)、リンゴハダニ (*Panonychus ulmi*)、オリゴニカス属等のハダニ類、ミカンサビダニ (*Aculops pelekassi*)、リンゴサビダニ (*Aculus schlechtendali*) 等のフシダニ類、チャノホコリダニ (*Polyphagotarsonemus latus*) 等のホコリダニ類、ヒメハダニ類、ケナガハダニ類、フトゲチマダニ (*Haemaphysalis longicornis*)、ヤマトチマダニ (*Haemaphysalis flava*)、タイワンカクマダニ (*Dermacentor taiwanicus*)、ヤマトマダニ (*Ixodes ovatus*)、シュルツマダニ (*Ixodes persulcatus*)、オウシマダニ (*Boophilus microplus*) 等のマダニ類、ケナガコナダニ (*Tyrophagus putrescentiae*) 等のコナダニ類、コナヒヨウヒダニ (*Dermatophagoides farinae*)、ヤケヒヨウヒダニ (*Dermatophagoides pternyssus*) 等のヒヨウヒダニ類、ホソツメダニ (*Cheyletus eruditus*)、クワガタツメダニ (*Cheyletus malaccensis*)、ミナミツメダニ (*Cheyletus moorei*) 等のツメダニ類、ワクモ類等。

クモ類：カバキコマチグモ (*Chiracanthium japonicum*)、セアカゴケグモ (*Latreuctus hasseltii*) 等。

【0041】

唇脚綱類：ゲジ (*Thereuonema hilgendorfi*)、トビスマカデ (*Scolopendra subspinipes*) 等。

倍脚綱類：ヤケヤスデ (*Oxidus gracilis*)、アカヤスデ (*Nedyopus tambanus*)

等。

等脚目類：オカダンゴムシ (*Armadillidium vulgare*) 等。

腹足綱類：チャコウラナメクジ (*Limax marginatus*)、キイロコウラナメクジ (*Limax flavus*) 等。

線虫類：ミナミネグサレセンチュウ (*Pratylenchus coffeae*)、キタネグサレセンチュウ (*Pratylenchus fallax*)、ダイズシストセンチュウ (*Heterodera glycines*)、ジャガイモシストセンチュウ (*Globodera rostochiensis*)、キタネコブセンチュウ (*Meloidogyne hapla*)、サツマイモネコブセンチュウ (*Meloidogyne incognita*) 等。

【0042】

本発明の有害生物防除剤は本発明化合物そのものであってもよいが、通常は本発明化合物に固体担体、液体担体、ガス状担体及び／又は餌（毒餌基材）等を混合し、必要により界面活性剤その他の製剤用補助剤を添加して油剤、乳剤、水和剤、フロアブル剤、粉剤、粒剤、エアゾール剤、煙霧剤、燐煙剤、毒餌、殺虫線香、電気殺虫マット、シート製剤、シャンプー製剤、樹脂製剤及びUV剤等に製剤化されている。

これらの製剤は、本発明化合物を通常0.1～95重量%含有する。

【0043】

製剤化の際に用いられる固体担体としては、例えば粘土類（カオリンクレー、珪藻土、ベントナイト、フバサミクレー、酸性白土等）、合成含水酸化珪素、タルク、セラミック、その他の無機鉱物（セリサイト、石英、硫黄、活性炭、炭酸カルシウム等）、化学肥料（硫安、硝安、塩安等）等の微粉末及び粒状物が挙げられる。

【0044】

液体担体としては、例えば水、アルコール類（メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルナフタレン等）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、シクロヘキサン、灯油、軽油等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸

ブチル等)、ニトリル類(アセトニトリル、イソブチロニトリル等)、エーテル類(エチレングリコールジメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等)、酸アミド類(N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等)、ハロゲン化炭化水素類(ジクロロメタン、トリクロロエタン等)、ジメチルスルホキシド及び植物油(大豆油、綿実油等)が挙げられる。

【0045】

ガス状担体としては例えばフルオロカーボン、ブタンガス、LPG(液化石油ガス)、ジメチルエーテル及び二酸化炭素が挙げられる。

【0046】

界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルアリールエーテル類及びそのポリオキシエチレン化物、ポリエチレングリコールエーテル類、多価アルコールエステル類並びに糖アルコール誘導体が挙げられる。

【0047】

その他の製剤用補助剤としては、固着剤、分散剤及び安定剤等、具体的には例えばカゼイン、ゼラチン、糖類(でんぶん、アラビアガム、セルロース誘導体、アルギン酸等)、リグニン誘導体、合成水溶性高分子(ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸類)、PAP(酸性リン酸イソプロピル)、BHT(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、BHA(2-tert-ブチル-4-メトキシフェノールと3-tert-ブチル-4-メトキシフェノールとの混合物)、鉛物油、脂肪酸及び脂肪酸エステルが挙げられる。

【0048】

毒餌の基材としては例えば穀物粉、植物油、糖、結晶セルロース等の餌成分が挙げられる。毒餌には必要に応じてジブチルヒドロキシトルエン、ノルジヒドログアイアレチン酸等の酸化防止剤、デヒドロ酢酸等の保存料、トウガラシ粉末等の子どもやペットによる誤食防止剤及びチーズ香料、タマネギ香料、ピーナッツオイル等の害虫誘引性香料が添加される。

【0049】

本発明の有害生物防除方法は、本発明の有害生物防除剤を有害生物に直接及び／又は有害生物の生息場所（巣、植物体、土壤等）に施用することにより行われる。

【0050】

本発明の有害生物防除剤を農林業分野の有害生物防除に用いる場合は、その施用量は1ヘクタールあたりの本発明化合物量として、通常1～10000gである。乳剤、水和剤、フロアブル剤等は本発明化合物濃度が通常0.01～1000ppmとなるように水で希釈して施用し、油剤、粉剤、粒剤、煙霧剤、ULV剤等は通常そのまま施用する。

これらの製剤は有害生物に直接又は有害生物から保護すべき作物等の植物に直接散布したり有害生物から保護すべき作物等の株元に施用してもよく、また、土壤に施用することにより土壤に生息する有害生物を防除することもできる。

さらに、シート製剤を植物に巻き付けたり、植物の近傍に設置したり、株元の土壤表面に敷く等の方法で施用することもできる。

【0051】

本発明の有害生物防除剤を防疫分野の有害生物の防除に用いる場合、その施用量は、面上に処理するときには適用面積1m²あたりの本発明化合物量で通常0.001～100mgであり、空間に適用するときには適用空間1m³あたりの本発明化合物量で通常0.001～10mgである。乳剤、水和剤、フロアブル剤等は本発明化合物濃度が通常0.01～10000ppmとなるように水で希釈して施用し、油剤、エアゾール剤、煙霧剤、燐煙剤、毒餌等は通常そのまま施用し、殺虫線香、電気殺虫マット等はその剤型に応じて加熱して本発明化合物を揮散させることにより施用する。

【0052】

また、本発明の有害生物防除剤をウシ、ヒツジ、ヤギ、ニワトリ、ブタ、ウマ等の家畜及びイヌ、ネコ、ラット、マウス等の小動物の外部寄生虫防除に用いる場合は獣医学的に公知の方法で動物に使用することができる。かかる方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

(1) 全身的抑制 (systemic control) を目的とする場合：錠剤、飼料混入、坐薬、注射（筋肉内、皮下、静脈内、腹腔内等）により投与する方法

(2) 非全身的抑制 (non-systemic control) を目的とする場合：油剤又は水で希釈した液剤を噴霧する方法、ポアオン (pour-on) 処理又はスポットオン (spot-on) 処理を行う方法、シャンプー製剤で動物を洗う方法及び樹脂製剤を首輪や耳札にして動物に付ける方法

上記の場合、動物体に投与する本発明化合物の量は、動物の体重 1 kg に対して通常 0.1 ~ 1000 mg の割合である。

【0053】

本発明の有害生物防除剤は、他の殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、除草剤、植物生長制御剤、共力剤、肥料、土壤改良剤等と混用又は併用することができる。

かかる殺虫剤、殺ダニ剤の有効成分としては、例えばアレスリン、テトラメスリン、プラレトリン、フェノトリン、レスメトリン、シフェノトリン、ペルメトリン、シペルメトリン、アルファシペルメトリン、ゼータシペルメトリン、デルタメトリン、トラロメトリン、シフルトリン、ベータシフルトリン、シハロトリン、ラムダシハロトリン、フラメトリン、イミプロトリン、エトフェンプロクス、フェンバレート、エスフェンバレート、フェンプロバトリン、シラフルオフェン、ビフェントリン、トランスクルスリン、フルシリネート、タウフルバリネート、アクリナトリン、テフルトリン等のピレスロイド化合物、ジクロルボス、フェニトロチオン、シアノホス、プロフェノホス、スルプロホス、フェントエート、イソキサチオン、テトラクロロビンホス、フェンチオン、クロルピリホス、ダイアジノン、アセフェート、テルブホス、フォレート、クロルエトキシホス、ホスチアゼート、エトプロホス、カズサホス、メチダチオン等の有機磷化合物、プロポキサー、カルバリル、メトキサジアゾン、フェノブカルブ、メソミル、チオジカルブ、アラニカルブ、ベンフラカルブ、オキサミル、アルジカルブ、メチオカルブ等のカーバメート化合物、ルフェヌロン、クロルフルアズロン、ヘキサフルムロン、ジフルベンズロン、トリフルムロン、テフルベンズロン、フル

フェノクスロン、フルアズロン、ノバルロン、トリアズロン等のベンゾイルフェニルウレア化合物、ピリプロキシフェン、メトブレン、ハイドロブレン、フェノキシカルブ等の幼若ホルモン様物質、アセタミブリド、ニテンピラム、チアクロブリド、チアメトキサム、ジノテフラン等のネオニコチノイド系化合物、アセトプロール、エチプロール等のN-フェニルピラゾール系化合物、テブフェノジド、クロマフェノジド、メトキシフェノジド、ハロフェノジド等のベンゾイルヒドラジン化合物、ジアフェンチウロン、ピメトロジン、フロニカミド、トリアザメート、ブロフェジン、スピノサド、エマメクチン安息香酸塩、クロルフェナピル、インドキサカルブMP、ピリダリル、シロマジン、フェンピロキシメート、テブフェンピラド、トルフェンピラド、ピリダベン、ピリミジフェン、フルアクリピリム、エトキサゾール、フェナザキン、アセキノシル、ヘキシチアゾクス、クロフェンテジン、酸化フェンブタスズ、ジコホル、プロパルギット、エバーメクチン、ミルベメクチン、アミトラズ、カルタップ、ベンスルタップ、チオシクラム、エンドスルファン、スピロジクロフェン及びスピロメシフェンを挙げることができる。

【0054】

【実施例】

以下、本発明を製造例、製剤例及び試験例等によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0055】

まず、本発明化合物の製造例を示す。

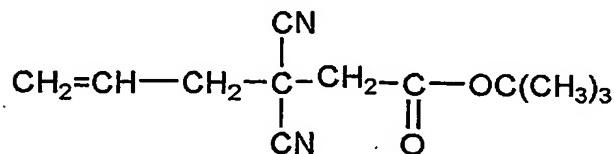
製造例1

(1) 水素化ナトリウム(60%油性)1.4gをN,N-ジメチルホルムアミド10mlに懸濁し、約0°Cで2-アリルマロノニトリル3.35gをN,N-ジメチルホルムアミド20mlに溶解した溶液を加えた。これを室温まで昇温してからN,N-ジメチルホルムアミドを加え、全量を42mlとした。(このようにして得られる溶液を以下溶液Aと記す。)

(2) ブロモ酢酸-tert-ブチル0.3gをN,N-ジメチルホルムアミド1mlに溶解し、ここに溶液A 1.5mlを加え、室温で4時間攪拌した。そ

の後、反応混合物に希塩酸を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-アリルマロノニトリル0.27gを得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-アリルマロノニトリル
(以下、本発明化合物(1)と記す。)



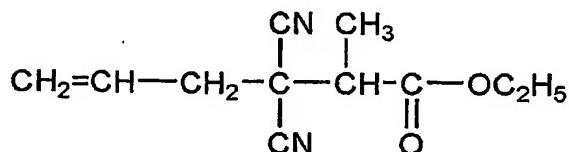
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 1. 5.3 (9H, s)、2. 7.9 (2H, d)、2. 8.6 (2H, s)、5. 3.9~5. 4.8 (2H, m)、5. 8.2~5. 9.8 (1H, m)

【0056】

製造例2

プロモ酢酸-tert-ブチルの代わりに2-プロモプロピオン酸エチル0.27gを用いて、製造例1(2)と同様にして2-(1-エトキシカルボニルエチル)-2-アリルマロノニトリル0.17gを得た。

2-(1-エトキシカルボニルエチル)-2-アリルマロノニトリル(以下、本発明化合物(2)と記す。)



¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 1. 3.3 (3H, t)、1. 5.6 (3H, d)、2. 7.4~2. 8.4 (2H, m)、2. 9.5 (1H, q)、4. 2.6 (2H, q)、5. 3.8~5. 4.7 (2H, m)、5. 8.5~5. 9.8 (1H, m)

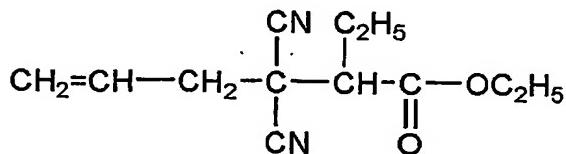
【0057】

製造例3

プロモ酢酸-tert-ブチルの代わりに2-プロモ酢酸エチル0.29gを

用いて、製造例1(2)と同様にして2-(1-エトキシカルボニルプロピル)-2-アリルマロノニトリル0.16gを得た。

2-(1-エトキシカルボニルプロピル)-2-アリルマロノニトリル(以下、本発明化合物(3)と記す。)



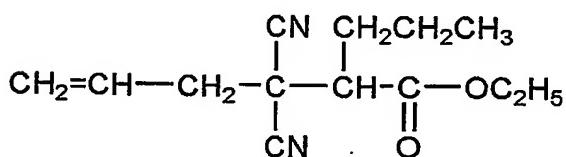
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1.06 (3H, t)、1.34 (3H, t)、1.92~2.09 (2H, m)、2.66~2.78 (3H, m)、4.30 (2H, q)、5.38~5.46 (2H, m)、5.84~5.98 (1H, m)

【0058】

製造例4

プロモ酢酸-tert-ブチルの代わりに2-ブロモ吉草酸エチル0.31gを用いて、製造例1(2)と同様にして2-(1-エトキシカルボニルブチル)-2-アリルマロノニトリル0.16gを得た。

2-(1-エトキシカルボニルブチル)-2-アリルマロノニトリル(以下、本発明化合物(4)と記す。)



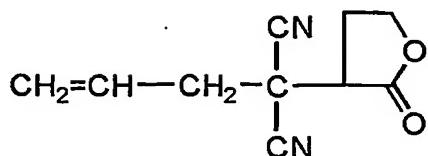
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 0.99 (3H, t)、1.31 (3H, t)、1.36~1.50 (2H, m)、1.81~2.04 (2H, m)、2.70~2.74 (2H, m)、2.81 (1H, dd)、4.28 (2H, q)、5.38~5.47 (2H, m)、5.85~5.96 (1H, m)

【0059】

製造例5

プロモ酢酸-tert-ブチルの代わりに α -ブロモ- γ -ブチロラクトン0

- 25 gを用いて、製造例1(2)と同様にして式



で示される化合物（以下、本発明化合物（5）と記す。）0.1 gを得た。

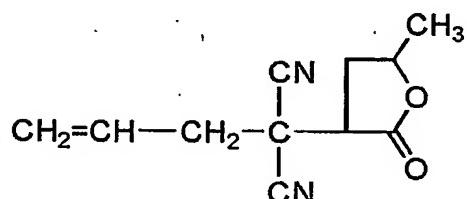
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 2.41~2.73 (2H, m), 2.98~3.20 (3H, m), 4.26~4.35 (1H, m), 4.52~4.58 (1H, m), 5.48~5.53 (2H, m), 5.86~6.00 (1H, m)

【0060】

製造例6

ブロモ酢酸-tert-ブチルの代わりに α -ブロモ- γ -バレロラクトン0

- 27 gを用いて、製造例1(2)と同様にして式



で示される化合物（以下、本発明化合物（6）と記す。）0.12 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1.55 (3H, dd), 1.98~2.10 (1H, m), 2.70~2.78 (1H, m), 2.98~3.26 (3H, m), 4.58~4.65 (1H, m), 5.47~5.52 (2H, m), 5.85~5.99 (1H, m)

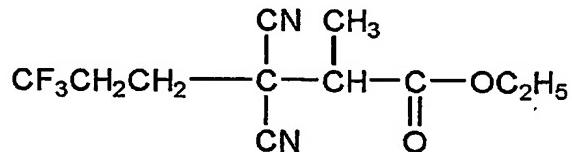
【0061】

製造例7

(1) N, N-ジメチルホルムアミド32mlと2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル5.2gとを混合した溶液を調製した。（このようにして得られた溶液を以下溶液Bと記す。）

(2) 溶液B 2ml、炭酸カリウム0.4g及び2-ブロモプロピオン酸エチル0.36gを混合し、室温で4時間攪拌した。その後、反応混合物に希塩酸を

加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、2-(1-エトキシカルボニルエチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.25gを得た。
2-(1-エトキシカルボニルエチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(7)と記す。)



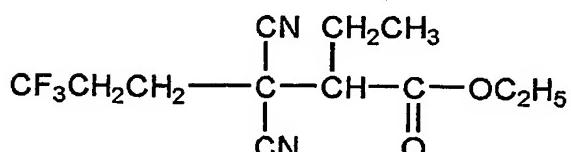
¹H-NMR(CDC1₃, TMS) δ(ppm): 1.33(3H, t), 1.60(3H, d), 2.21~2.35(2H, m), 2.51~2.62(2H, m), 2.98(1H, q), 4.29(2H, q)

【0062】

製造例8

2-ブロモプロピオン酸エチルの代わりに2-ブロモ酪酸エチル0.39gを用いて、製造例7(2)と同様にして、2-(1-エトキシカルボニルプロピル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.4gを得た。

2-(1-エトキシカルボニルプロピル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(8)と記す。)



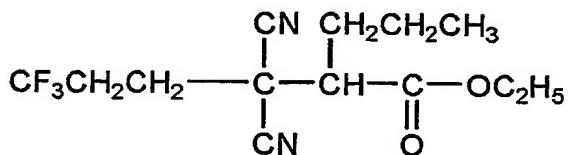
¹H-NMR(CDC1₃, TMS) δ(ppm): 1.10(3H, t), 1.34(3H, t), 1.95~2.13(2H, m), 2.20~2.30(2H, m), 2.48~2.65(2H, m), 2.75(1H, dd), 4.33(2H, q)

【0063】

製造例9

2-ブロモプロピオン酸エチルの代わりに2-ブロモ吉草酸エチル0.42gを用いて、製造例7(2)と同様にして、2-(1-エトキシカルボニルブチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.35gを得た。

2-(1-エトキシカルボニルブチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(9)と記す。)



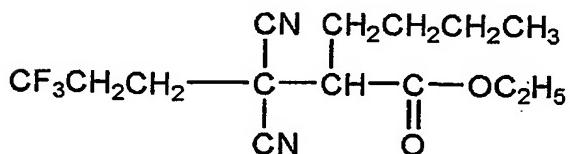
¹H-NMR(CDC1₃, TMS) δ(ppm): 0.90~1.05(3H, m)、1.25~1.35(3H, m)、1.30~1.55(2H, m)、1.80~1.90(1H, m)、1.95~2.10(1H, m)、2.20~2.33(2H, m)、2.48~2.65(2H, m)、2.83(1H, d)、4.20~4.35(2H, m)

【0064】

製造例10

2-ブロモプロピオン酸エチルの代わりに2-ブロモヘキサン酸エチル0.45gを用いて、製造例7(2)と同様にして、2-(1-エトキシカルボニルペンチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.51gを得た。

2-(1-エトキシカルボニルペンチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(10)と記す。)

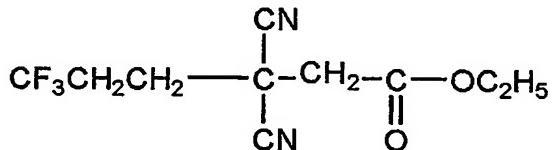


¹H-NMR(CDC1₃, TMS) δ(ppm): 0.94(3H, m)、1.25~1.55(7H, m)、1.80~2.15(2H, m)、2.20~2.33(2H, m)、2.48~2.65(2H, m)、2.81(1H, dd)、4.20~4.33(2H, m)

【0065】

製造例11

2-ブロモプロピオン酸エチルの代わりにクロロ酢酸エチル0.45gを用いて、製造例7(2)と同様にして、2-(エトキシカルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.33gを得た。
2-(エトキシカルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(11)と記す。)



¹H-NMR(CDC1₃, TMS) δ(ppm): 1.34(3H, t), 2.32~2.36(2H, m), 2.51~2.62(2H, m), 3.04(2H, s), 4.31(2H, q)

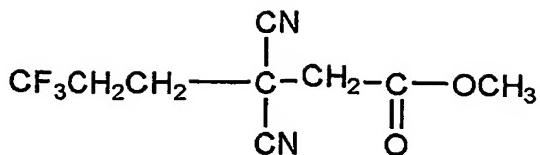
【0066】

製造例12

(1) 2-(tert-ブトキシカルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル2.76g、トリフルオロ酢酸20mlの混合物を室温で15分間攪拌した後、減圧下濃縮した。残渣にトルエンを加え、減圧下濃縮した。得られた残渣を酢酸エチル10mlに溶解した。(このようにして調製した溶液を以下溶液Cと記す。)

(2) 溶液C 1ml、メタノール0.2ml、トリフェニルホスフィン0.46g、酢酸エチル2ml及びジイソプロピルアゾジカルボキシレート(40%トルエン溶液)0.5mlを混合し、室温で15分間攪拌した。その後、反応混合物にヘキサン10mlを加え、濾過した。濾液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、2-(メトキシカルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.17gを得た。

2-(メトキシカルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(12)と記す。)



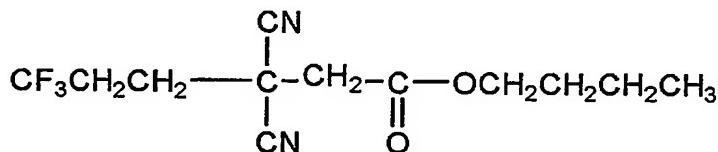
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 2.32~2.36 (2H, m), 2.51~2.62 (2H, m), 3.06 (2H, s), 3.85 (3H, s)

【0067】

製造例13

溶液B 1ml、炭酸カリウム0.27g及びクロロ酢酸ブチル0.15gを混合し、室温で4時間攪拌した。その後、反応混合物に希塩酸を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、2-(ブトキシカルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.18gを得た。

2-(ブトキシカルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(13)と記す。)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 0.94 (3H, t), 1.36~1.47 (2H, m), 1.62~1.71 (2H, m), 2.32~2.36 (2H, m), 2.50~2.61 (2H, m), 3.07 (2H, s), 4.24 (2H, t)

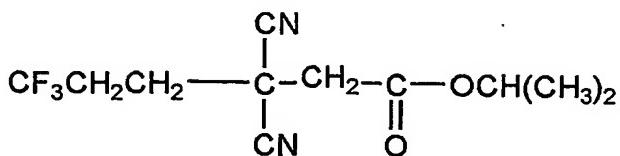
【0068】

製造例14

メタノールの代わりにイソプロパノール0.2mlを用いて、製造例12(2)と同様にして、2-(イソプロポキシカルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.16gを得た。

2-(イソプロポキシカルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロ

ロピル) マロノニトリル(以下、本発明化合物(14)と記す。)



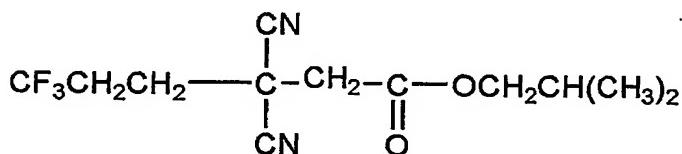
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1. 32 (6H, d), 2. 31~2. 35 (2H, m), 2. 51~2. 62 (2H, m), 3. 00 (2H, s), 5. 16 (1H, m)

【0069】

製造例15

メタノールの代わりにイソブタノール0. 2mlを用いて、製造例12(2)と同様にして、2-(イソブトキシカルボニルメチル)-2-(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0. 14gを得た。

2-(イソブトキシカルボニルメチル)-2-(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(15)と記す。)

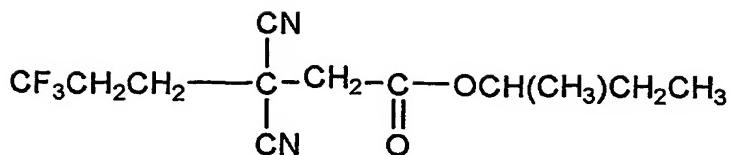


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 0. 97 (6H, d), 1. 95~2. 05 (1H, m), 2. 32~2. 36 (2H, m), 2. 51~2. 62 (2H, m), 3. 06 (2H, s), 4. 03 (2H, d)

【0070】

製造例16

メタノールの代わりにsec-ブチルアルコール0. 2mlを用いて、製造例12(2)と同様にして、2-(sec-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0. 12gを得た。
2-(sec-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(16)と記す。)



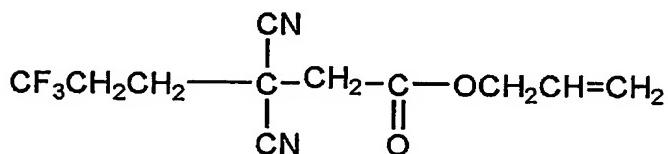
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 0.94 (3H, t), 1.31 (3H, d), 1.55~1.72 (2H, m), 2.31~2.35 (2H, m), 2.50~2.62 (2H, m), 3.02 (2H, s), 4.99~5.03 (1H, m)

【0071】

製造例17

メタノールの代わりにアリルアルコール0.2mlを用いて、製造例12(2)と同様にして、2-(アリルオキシカルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.18gを得た。

2-(アリルオキシカルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(17)と記す。)



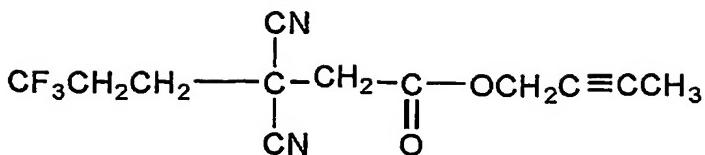
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 2.32~2.36 (2H, m), 2.53~2.60 (2H, m), 3.08 (2H, s), 4.72~4.74 (2H, m), 5.32~5.42 (2H, m), 5.88~5.98 (1H, m)

【0072】

製造例18

メタノールの代わりに2-ブチン-1-オール0.2mlを用いて、製造例12(2)と同様にして、2-((2-ブチニルオキシ)カルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.17gを得た。

2-((2-ブチニルオキシ)カルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(18)と記す。)



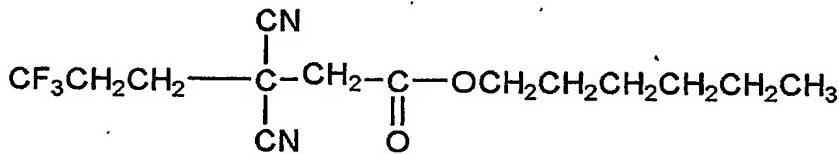
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 1. 87 (3H, t), 2. 33~2. 37 (2H, m), 2. 51~2. 62 (2H, m), 3. 09 (2H, s), 4. 80 (2H, q)

【0073】

製造例19

メタノールの代わりにヘキサノール0. 2mlを用いて、製造例12(2)と同様にして、2-(ヘキシルオキシカルボニルメチル)-2-(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0. 18gを得た。

2-(ヘキシルオキシカルボニルメチル)-2-(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(19)と記す。)



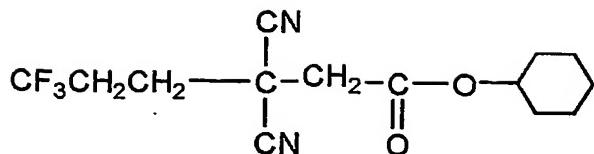
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 0. 90 (3H, m), 1. 29~1. 41 (6H, m), 1. 62~1. 72 (2H, m), 2. 32~2. 36 (2H, m), 2. 51~2. 62 (2H, m), 3. 04 (2H, s), 4. 24 (2H, t)

【0074】

製造例20

メタノールの代わりにシクロヘキサノール0. 2mlを用いて、製造例12(2)と同様にして、2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチル)-2-(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0. 09gを得た。

2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチル)-2-(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(20)と記す。)



¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 1.26~1.57 (6H, m), 1.74~1.77 (2H, m), 1.87~1.92 (2H, m), 2.32~2.35 (2H, m), 2.53~2.59 (2H, m), 3.02 (2H, s), 4.92~4.96 (1H, m)

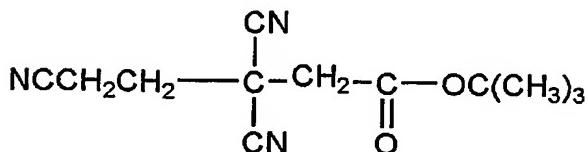
【0075】

製造例21

(1) N, N-ジメチルホルムアミド2.1mlと2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)マロノニトリル4.32gとを混合した溶液を調製した。(このようにして得られた溶液を以下溶液Dと記す。)

(2) 溶液D 1ml、炭酸カリウム0.27g及び3-ブロモプロピオニトリル0.14gを混合し、室温で4時間攪拌した。その後、反応混合物に希塩酸を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(2-シアノエチル)マロノニトリル0.15gを得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(2-シアノエチル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(21)と記す。)



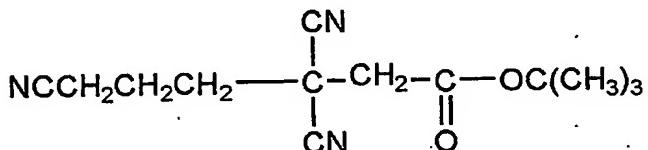
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 1.53 (9H, s), 2.45~2.49 (2H, m), 2.78~2.82 (2H, m), 2.96 (2H, s)

【0076】

製造例22

3-ブロモプロピオニトリルの代わりに3-ブロモブチロニトリル0.15g

を用い、製造例21(2)と同様にして、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(3-シアノプロピル)マロノニトリル0.24gを得た。
2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(3-シアノプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(22)と記す。)



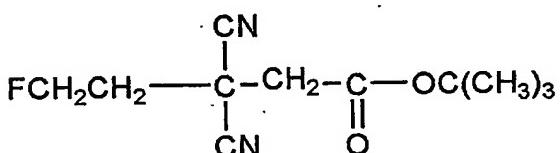
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1.53 (9H, s), 2.06~2.16 (2H, m), 2.17~2.22 (2H, m), 2.54~2.60 (2H, m), 2.92 (2H, s)

【0077】

製造例23

3-ブロモプロピオニトリルの代わりに1-ブロモ-2-フルオロエタン0.13gを用い、製造例21(2)と同様にして、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(2-フルオロエチル)マロノニトリル0.12gを得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(2-フルオロエチル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(23)と記す。)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1.52 (9H, s), 2.49 (1H, t), 2.56 (1H, t), 2.99 (2H, s), 4.74 (1H, t), 4.86 (1H, t)

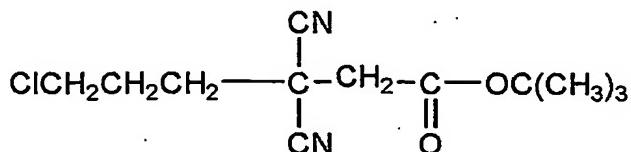
【0078】

製造例24

3-ブロモプロピオニトリルの代わりに1-ブロモ-3-クロロプロパン0.16gを用い、製造例21(2)と同様にして、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(3-クロロプロピル)マロノニトリル0.17gを得た。

得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(3-クロロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(24)と記す。)



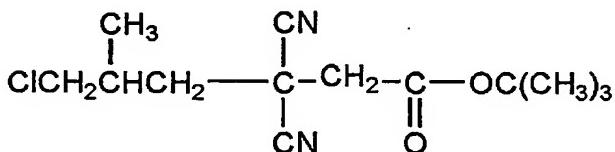
¹H-NMR(CDCI₃, TMS) δ(ppm): 1.52(9H, s), 2.18~2.27(4H, m), 2.91(2H, s), 3.63~3.69(2H, m)

【0079】

製造例25

3-ブロモプロピオニトリルの代わりに1-ブロモ-3-クロロ-2-メチルプロパン0.18gを用い、製造例21(2)と同様にして、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(3-クロロ-2-メチルプロピル)マロノニトリル0.21gを得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(3-クロロ-2-メチルプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(25)と記す。)



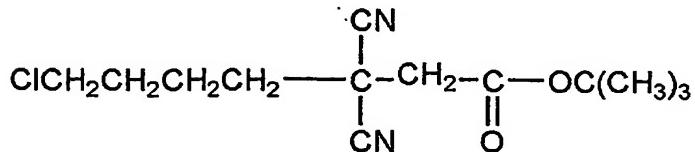
¹H-NMR(CDCI₃, TMS) δ(ppm): 1.29(3H, d), 1.53(9H, s), 1.91~1.96(1H, m), 2.29~2.42(2H, m), 2.92(2H, s), 3.49~3.55(1H, m), 3.66~3.70(1H, m)

【0080】

製造例26

3-ブロモプロピオニトリルの代わりに1-ブロモ-4-クロロブタン0.18gを用い、製造例21(2)と同様にして、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(4-クロロブチル)マロノニトリル0.19gを得た

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(4-クロロブチル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(26)と記す。)



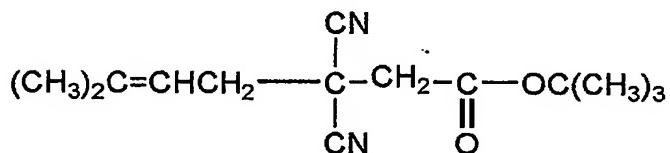
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1.53 (9H, s), 1.87~1.92 (4H, m), 2.04~2.08 (2H, m), 2.89 (2H, s), 3.59 (2H, t)

【0081】

製造例27

3-ブロモプロピオニトリルの代わりに4-ブロモ-2-メチル-2-ブテン0.15gを用い、製造例21(2)と同様にして、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(3-メチル-2-ブテニル)マロノニトリル0.13gを得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(3-メチル-2-ブテニル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(27)と記す。)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1.53 (9H, s), 1.76 (3H, s), 1.82 (3H, s), 2.11~2.34 (1H, m), 2.77 (2H, d), 2.85 (2H, s)

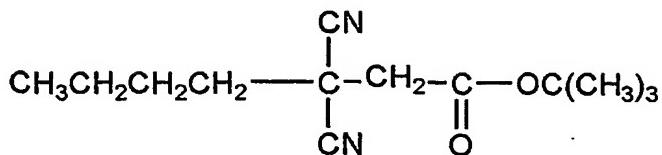
【0082】

製造例28

3-ブロモプロピオニトリルの代わりに1-ブロモブタン0.15gを用い、製造例21(2)と同様にして、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-ブチルマロノニトリル0.15gを得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-ブチルマロノニトリル

(以下、本発明化合物(28)と記す。)



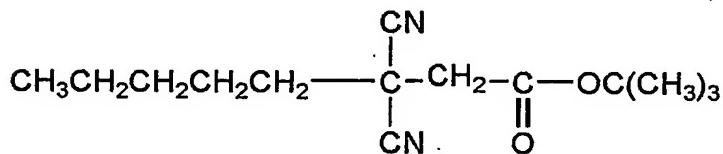
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 0.98 (3H, t), 1.40~1.50 (2H, m), 1.53 (9H, s), 1.55~1.76 (2H, m), 1.98~2.02 (2H, m), 2.87 (2H, s)

【0083】

製造例29

3-ブロモプロピオニトリルの代わりに1-ブロモペンタン0.15gを用い、製造例21(2)と同様にして、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-ペンチルマロノニトリル0.19gを得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-ペンチルマロノニトリル(以下、本発明化合物(29)と記す。)



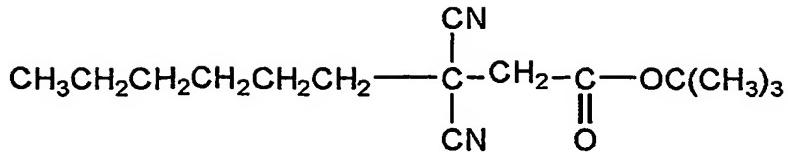
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 0.90~0.96 (3H, m), 1.35~1.43 (4H, m), 1.53 (9H, s), 1.66~1.73 (2H, m), 1.97~2.01 (2H, m), 2.86 (2H, s)

【0084】

製造例30

3-ブロモプロピオニトリルの代わりに1-ブロモヘキサン0.17gを用い、製造例21(2)と同様にして、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-ヘキシルマロノニトリル0.26gを得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-ヘキシルマロノニトリル(以下、本発明化合物(30)と記す。)



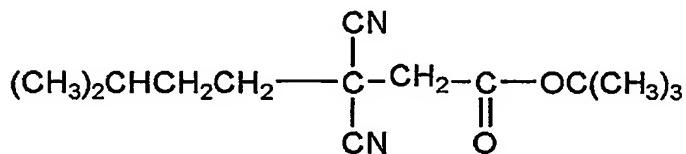
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 0.88~0.92 (3H, m), 1.31~1.44 (6H, m), 1.53 (9H, s), 1.65~1.73 (2H, m), 1.97~2.01 (2H, m), 2.86 (2H, s)

【0085】

製造例3 1

3-ブロモプロピオニトリルの代わりに1-ブロモ-3-メチルブタン0.15gを用い、製造例2 1 (2)と同様にして、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(3-メチルブチル)マロノニトリル0.16gを得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(3-メチルブチル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(3 1)と記す。)



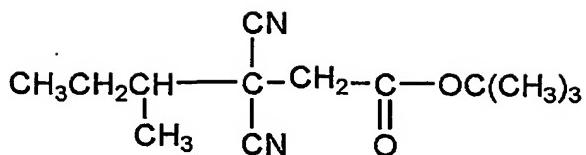
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 0.96 (6H, d), 1.53 (9H, s), 1.50~1.71 (3H, m), 1.98~2.02 (2H, m), 2.86 (2H, s)

【0086】

製造例3 2

3-ブロモプロピオニトリルの代わりに2-ブロモブタン0.16gを用い、製造例2 1 (2)と同様にして、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(1-メチルプロピル)マロノニトリル0.13gを得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(1-メチルプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(3 2)と記す。)



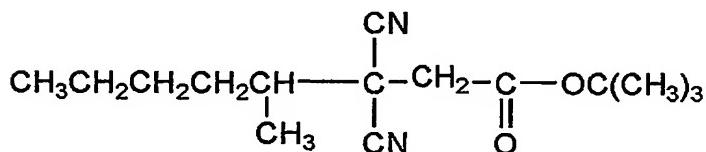
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 1.04 (3H, t)、1.22 (3H, d)、1.33~1.45 (1H, m)、1.53 (9H, s)、1.83~1.92 (1H, m)、1.97~2.06 (1H, m)、2.86 (2H, dd)

【0087】

製造例33

3-ブロモプロピオニトリルの代わりに2-ブロモヘキサン0.17gを用い、製造例21(2)と同様にして、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(1-メチルペンチル)マロノニトリル0.11gを得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(1-メチルペンチル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(33)と記す。)



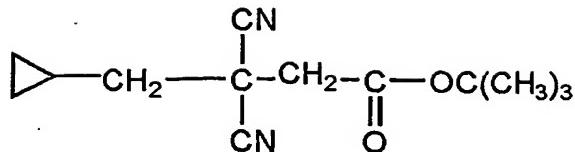
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 0.93 (3H, t)、1.21 (3H, d)、1.27~1.59 (5H, m)、1.53 (9H, s)、1.70~1.80 (1H, m)、2.03~2.15 (1H, m)、2.86 (2H, dd)

【0088】

製造例34

3-ブロモプロピオニトリルの代わりに(ブロモメチル)シクロプロパン0.15gを用い、製造例21(2)と同様にして、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-シクロプロピルメチルマロノニトリル0.2gを得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-シクロプロピルメチルマロノニトリル(以下、本発明化合物(34)と記す。)



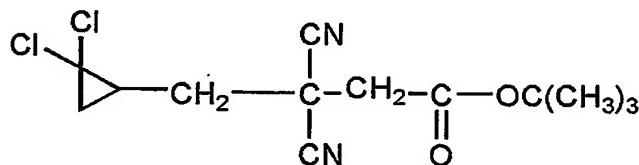
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 0.37~0.43 (2H, m), 0.69~0.77 (2H, m), 1.00~1.10 (1H, m), 1.53 (9H, s), 2.02 (2H, d), 2.93 (2H, s)

【0089】

製造例35

3-ブロモプロピオニトリルの代わりに (2, 2-ジクロロシクロプロピル) メチルブロミド 0.2g を用い、製造例21(2)と同様にして、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-((2, 2-ジクロロシクロプロピル) メチル) マロノニトリル 0.22g を得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-((2, 2-ジクロロシクロプロピル) メチル) マロノニトリル (以下、本発明化合物(35)と記す。)



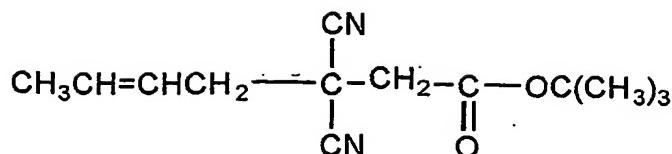
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 1.42~1.50 (1H, m), 1.53 (9H, s), 1.87~1.96 (2H, m), 2.11~2.21 (1H, m), 2.53~2.58 (1H, m), 2.96 (2H, dd)

【0090】

製造例36

3-ブロモプロピオニトリルの代わりに 1-ブロモ-2-ブテン 0.15g を用い、製造例21(2)と同様にして、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(2-ブテニル) マロノニトリル 0.16g を得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(2-ブテニル) マロノニトリル (以下、本発明化合物(36)と記す。)



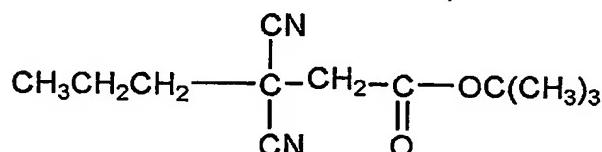
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 1. 52 (9H, s)、1. 79 (3H, d)、2. 71 (2H, d)、2. 84 (2H, s)、5. 34～5. 56 (1H, m)、5. 70～6. 00 (1H, m)

【0091】

製造例37

溶液D 2ml、炭酸カリウム0.42g及び1-ブロモプロパン0.15gを混合し、室温で4時間攪拌した。その後、反応混合物に希塩酸を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-プロピルマロノニトリル0.14gを得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-プロピルマロノニトリル（以下、本発明化合物（37）と記す。）



¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 1. 06 (3H, t)、1. 53 (9H, s)、1. 68～1. 82 (2H, m)、1. 96～2. 05 (2H, m)、2. 87 (2H, s)

【0092】

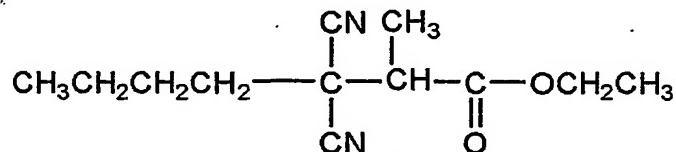
製造例38

(1) N,N-ジメチルホルムアミド2.4mlと2-ブチルマロノニトリル2.93gとを混合した溶液を調製した。（このようにして得られた溶液を以下、溶液Eと記す。）

(2) 溶液E 1ml、炭酸カリウム0.27g及び2-ブロモプロピオン酸エチル0.18gを混合し、室温で4時間攪拌した。その後、反応混合物に希塩酸

を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、2-(1-(エトキシカルボニル)エチル)-2-ブチルマロノニトリル0.15gを得た。

2-(1-(エトキシカルボニル)エチル)-2-ブチルマロノニトリル(以下、本発明化合物(38)と記す。)



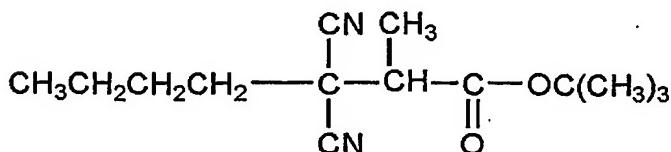
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 0.98 (3H, t)、1.31 (3H, t)、1.42 (2H, q)、1.55 (3H, d)、1.60~1.80 (2H, m)、1.95~2.00 (2H, m)、2.93 (1H, q)、4.27 (2H, q)

【0093】

製造例39

2-ブロモプロピオン酸エチルの代わりに2-ブロモプロピオン酸tert-ブチル0.21gを用いて、製造例38(2)と同様に、2-(1-(tert-ブチルオキシカルボニル)エチル)-2-ブチルマロノニトリル0.14gを得た。

2-(1-(tert-ブチルオキシカルボニル)エチル)-2-ブチルマロノニトリル(以下、本発明化合物(39)と記す。)



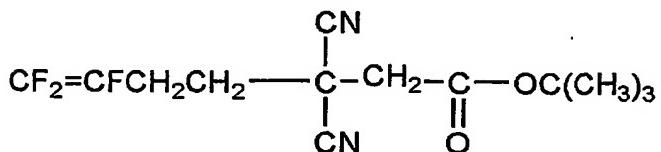
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 0.98 (3H, t)、1.35~1.50 (2H, m)、1.48 (3H, d)、1.50 (9H, s)、1.63~1.73 (2H, m)、1.92~2.02 (2H, m)、2.81 (1H, q)

【0094】

製造例40

1-ブロモプロパンの代わりに1-ブロモ-3, 4, 4-トリフルオロ-3-ブテン0. 19 gを用い、製造例37と同様にして2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(3, 4, 4-トリフルオロ-3-ブテニル)マロノニトリル0. 13 gを得た。

2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル)-2-(3, 4, 4-トリフルオロ-3-ブテニル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(40)と記す。)



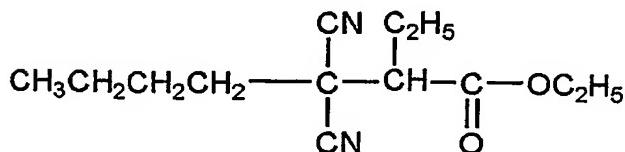
¹H-NMR(CDCI₃, TMS) δ(ppm): 1.53(9H, s), 2.27~2.31(2H, m), 2.68~2.79(2H, m), 2.93(2H, s)

【0095】

製造例41

2-ブロモプロピオン酸エチルの代わりに2-ブロモ酪酸エチル0. 2 gを用いて、製造例38(2)と同様に、2-(1-(エトキシカルボニル)プロピル)-2-ブチルマロノニトリル0. 19 gを得た。

2-(1-(エトキシカルボニル)プロピル)-2-ブチルマロノニトリル(以下、本発明化合物(41)と記す。)

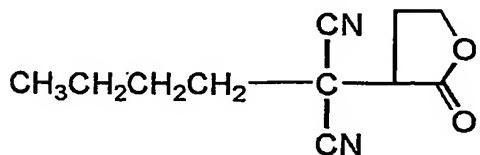


¹H-NMR(CDCI₃, TMS) δ(ppm): 0.97(3H, t), 1.05(3H, t), 1.35(3H, t), 1.43(2H, q), 1.65~1.73(2H, m), 1.88~2.04(4H, m), 2.71(1H, d), 4.28(2H, q)

【0096】

製造例4 2

2-ブロモプロピオン酸エチルの代わりに α -ブロモ- γ -ブチロラクトン 0.17 g を用いて、製造例3 8 (2) と同様に、式



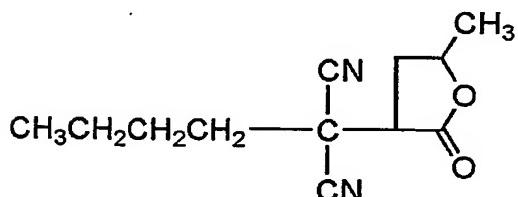
で示される化合物（以下、本発明化合物（4 2）と記す。）0.1 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 0.99 (3 H, t)、1.48 (2 H, q)、1.67~1.75 (2 H, m)、2.02~2.09 (1 H, m)、2.40~2.50 (2 H, m)、2.65~2.69 (1 H, m)、3.12~3.17 (1 H, dd)、4.27~4.34 (1 H, m)、4.52~4.57 (1 H, m)

【0097】

製造例4 3

2-ブロモプロピオン酸エチルの代わりに α -ブロモ- γ -バレロラクトン 0.18 g を用いて、製造例3 8 (2) と同様に、式



で示される化合物（以下、本発明化合物（4 3）と記す。）0.15 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 0.99 (3 H, t)、1.48 (2 H, q)、1.53 (3 H, d)、1.66~1.73 (2 H, m)、1.96~2.08 (2 H, m)、2.41~2.50 (1 H, m)、2.71~2.77 (1 H, m)、3.19~3.24 (1 H, dd)、4.59~4.64 (1 H, m)

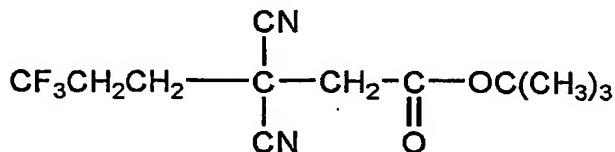
【0098】

製造例4 4

2-ブロモプロピオン酸エチルの代わりに ブロモ酢酸 *tert*-ブチル 0.

2 g を用いて、製造例7(2)と同様にして、2-(tert-ブトキシカルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.18 gを得た。

2-(tert-ブトキシカルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(44)と記す。)



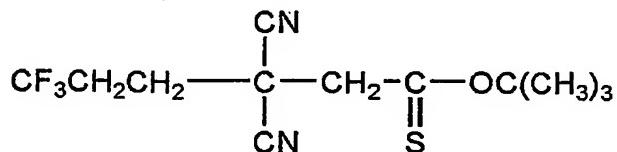
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1.53 (9H, s), 2.28~2.32 (2H, m), 2.49~2.61 (2H, m), 2.94 (2H, s)

【0099】

製造例45

2-ブロモプロピオン酸エチルの代わりにブロモチオカルボニル酢酸tert-ブチル($\text{BrCH}_2\text{C}(=\text{S})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$)0.07 gを用いて、製造例7(2)と同様にして、2-(tert-ブトキシチオカルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.03 gを得た。

2-(tert-ブトキシチオカルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(45)と記す。)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1.53 (9H, s), 2.28~2.30 (2H, m), 2.49~2.60 (2H, m), 3.14 (2H, s)

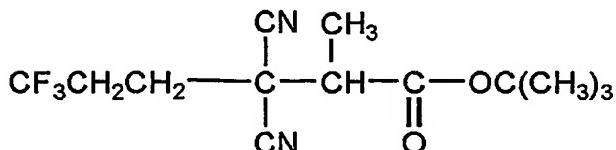
【0100】

製造例46

2-ブロモプロピオン酸エチルの代わりに1-ブロモプロピオン酸tert-ブチル0.21 gを用いて、製造例7(2)と同様にして、2-(1-(tert-

t-ブトキシカルボニル)エチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.12gを得た。

2-(1-(*t*-ブトキシカルボニル)エチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(46)と記す。)



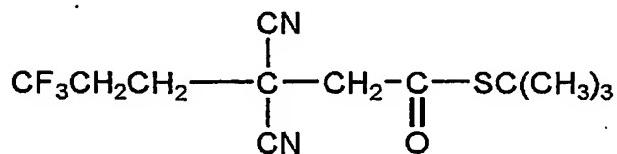
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1.51 (9H, s)、1.55 (3H, d)、2.22~2.28 (2H, m)、2.51~2.69 (2H, m)、2.85 (1H, q)

【0101】

製造例47

N, N -ジメチルホルムアミド15mlに2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル2.8g及びプロモチオ酢酸*t*-ブチル($\text{BrCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$)3.5gを溶解し、炭酸カリウム2.3gを加えて室温で5時間攪拌した。その後、反応混合物に希塩酸を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、2-((*t*-ブチルチオ)カルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.4gを得た。

2-((*t*-ブチルチオ)カルボニルメチル)-2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル(以下、本発明化合物(47)と記す。)

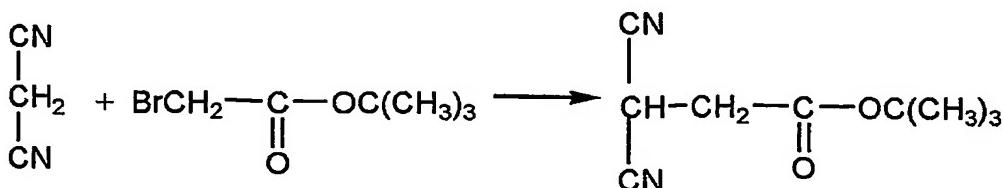


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1.52 (9H, s)、2.25~2.33 (2H, m)、2.48~2.61 (2H, m)、3.13 (2H, s)

【0102】

次に、本発明化合物の中間体の製造につき、参考製造例を示す。

参考製造例 1

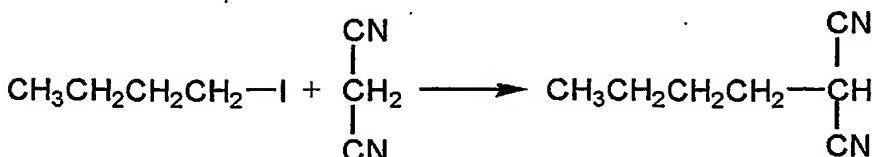


マロノニトリル 13. 2 g を N, N-ジメチルホルムアミド 50 ml に溶解し、炭酸カリウム 28 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。ここに約 0°C でプロモ酢酸 tert-ブチル 19. 6 g を加え、同温で 15 分間、さらに室温で 4 時間攪拌した。その後、反応混合物を水に注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣にヘキサン／酢酸エチル = 3 / 1 約 50 ml を加えてから濾過した。濾液を減圧下濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、2-(tert-ブチルオキシカルボニルメチル) マロノニトリル 6. 13 g を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 1. 51 (9H, s), 2. 98 (2H, d), 4. 12 (1H, t)

【0103】

参考製造例 2

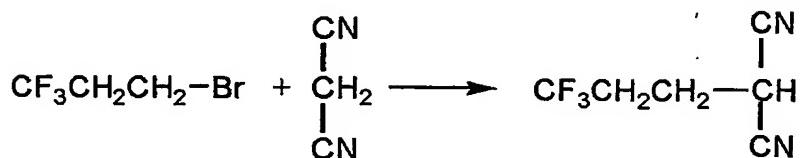


マロノニトリル 26. 4 g を N, N-ジメチルホルムアミド 60 ml に溶解し、炭酸カリウム 56 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。ここに約 0°C で 1-ヨードブタン 40 g を加え、同温で 30 分間、さらに室温で 4 時間攪拌した。その後、反応混合物を水に注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、2-ブチルマロノニトリル 17 g を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 0.97 (3H, t), 1.38~1.48 (2H, m), 1.58~1.69 (2H, m), 2.01~2.06 (2H, m), 3.74 (1H, t)

【0104】

参考製造例3

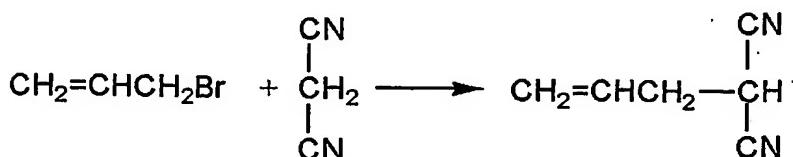


マロノニトリル27.6gをN,N-ジメチルホルムアミド50mlに溶解し、炭酸カリウム27.6gを加え、室温で1時間攪拌した。その後、1-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロパン17.7gとN,N-ジメチルホルムアミド20mlとの混合物を加え、さらに1時間攪拌した。その後、反応混合物を水に注加し、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、2-(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル11.3gを得た。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 2.32~2.42 (2H, m), 2.43~2.52 (2H, m), 3.91 (1H, t)

【0105】

参考製造例4



窒素雰囲気下、マロノニトリル11g、アリルブロミド10g及びテトラブチルアンモニウムブロミド1.1gの混合物にカリウムtert-ブトキシド9.3gを加え、室温で12時間攪拌した。その後、反応混合物を水に注加し、tert-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、2-アリルマロノニトリル5gを得た。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 2.75 (2H, dd)、3.79 (1H, t)、5.36~5.45 (2H, m)、5.75~5.94 (1H, m)

【0106】

次に製剤例を示す。なお、部は重量部を表す。

製剤例 1

本発明化合物(1)~(47)の各々9部を、キシレン37.5部およびN,N-ジメチルホルムアミド37.5部に溶解し、これにポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル10部およびドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム6部を加え、よく攪拌混合して各々の乳剤を得る。

【0107】

製剤例 2

本発明化合物(1)~(47)の各々40部にソルポール5060(東邦化学登録商標名)5部を加え、よく混合して、カープレックス#80(塩野義製薬登録商標名、合成含水酸化ケイ素微粉末)32部、300メッシュ珪藻土23部を加え、ジュースミキサーで混合して各々の水和剤を得る。

【0108】

製剤例 3

本発明化合物(1)~(47)の各々3部、合成含水酸化珪素微粉末5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部、ベントナイト30部およびクレー57部を加え、よく攪拌混合し、ついでこれらの混合物に適当量の水を加え、さらに攪拌し、増粒機で製粒し、通風乾燥して各々の粒剤を得る。

【0109】

製剤例 4

本発明化合物(1)~(47)の各々4.5部、合成含水酸化珪素微粉末1部、凝集剤としてドリレスB(三共社製)1部、カットクレー7部を乳鉢でよく混合した後にジュースミキサーで攪拌混合する。得られた混合物にカットクレー8.6.5部を加えて、充分攪拌混合し各々の粉剤を得る。

【0110】

製剤例 5

本発明化合物(1)～(47)の各々10部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム塩50部を含むホワイトカーボン35部及び水55部を混合し、湿式粉碎法で微粉碎することにより各々の製剤を得る。

【0111】

製剤例 6

本発明化合物(1)～(47)の各々0.5部をジクロロメタン10部に溶解し、これをアイソパーM(イソパラフィン：エクソン化学登録商標名)89.5部に混合して各々の油剤を得る。

【0112】

製剤例 7

本発明化合物(1)～(47)の各々0.1部、ネオチオゾール(中央化成株式会社)49.9部をエアゾール缶に入れ、エアゾールバルブを装着した後、25部のジメチルエーテル及び25部のLPGを充填し、振とうを加え、アクチュエータを装着することにより各々の油性エアゾールを得る。

【0113】

製剤例 8

本発明化合物(1)～(47)の各々0.6部、BHT0.01部、キシレン5部、脱臭灯油3.39部および乳化剤(アトモス300(アトモスケミカル社登録商標名))1部を混合溶解したものと、蒸留水50部とをエアゾール容器に充填し、バルブ部分を取り付け、該バルブを通じて噴射剤(LPG)40部を加圧充填して各々の水性エアゾールを得る。

【0114】

次に、本発明化合物が有害生物防除剤の有効成分として有用であることを試験例により示す。

【0115】

試験例 1

製剤例5により得られた供試化合物の製剤を有効成分濃度が500 ppmとなるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

一方、ポリエチレンカップに培土ボンソル2号（住友化学工業（株）製）50gを入れて種子を10～15粒播種し、第2本葉が展開するまで生育させた後、高さを5cmに切り揃えたイネに対し、上記の試験用薬液を20ml／カップの割合で散布した。薬液が乾燥した後、トビイロウンカの初齢幼虫を30頭放し、温室内<25℃>に静置した。トビイロウンカの幼虫を放してから6日後に当該イネに寄生するトビイロウンカの数を調査した。

その結果、本発明化合物（24）、（25）、（28）、（29）、（31）、（34）、（35）、（37）、（40）、（44）、（45）および（46）の処理においては各々寄生する虫数は3頭以下であった。

【0116】

試験例2

90mlのプラスチックカップに培土愛菜1号（片倉チッカリン（株）製）を入れて栽培したキュウリ（第1本葉展開期）にワタアブラムシ約30頭を放し、24時間放置した。

一方、製剤例5により得られた本発明化合物（23）の製剤を有効成分濃度が500ppmとなるように希釈し、試験用薬液を調製した。この試験用薬液を20ml／カップの割合で上記のワタアブラムシを放した供試植物に散布した。処理した薬液が乾燥した後、キュウリを栽培しているカップを一回り大きいプラスチックカップに入れて蓋をし、温室内<25℃>に静置した。処理6日後に生存しているワタアブラムシの数を調査した。

その結果、生存する虫数は3頭以下であった。

【0117】

試験例3

製剤例5により得られた供試化合物の製剤を有効成分濃度が500ppmとなるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

一方、直径5.5cmのポリエチレンカップの底に直径5.5cmの滤紙を敷き、上記試験用薬液0.7mlを滤紙上に滴下し、さらにショ糖30mgを均一に入れた。該ポリエチレンカップ内にイエバエ（*Musca domestica*）雌成虫10頭を放ち、蓋をした。24時間後にイエバエの生死を調査し死虫

率を求めた。

その結果、本発明化合物(1)、(7)、(13)～(17)、(20)、(28)、(32)、(36)、(37)、(39)、(44)～(46)および(47)の処理においては死虫率100%を示した。

【0118】

試験例4

製剤例5により得られた供試化合物の製剤を有効成分濃度が500 ppmとなるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

一方、直径5.5cmのポリエチレンカップの底に直径5.5cmの濾紙を敷き、上記試験用薬液0.7mlを濾紙上に滴下し、ショ糖30mgを均一に入れだ。該ポリエチレンカップ内にチャバネゴキブリ(*Blattalla germanica*)雄成虫2頭を放ち、蓋をした。6日後にチャバネゴキブリの生死を調査し死虫率を求めた。

その結果、本発明化合物(1)、(25)、(28)、(36)、(39)、(40)、(44)～(46)および(47)の処理においては死虫率100%を示した。

【0119】

試験例5

製剤例5により得られた供試化合物の製剤を有効成分濃度が500 ppmとなるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

上記試験用薬液0.7mlをイオン交換水100mlに加えた。該液中にアカイエカ(*Culex pipiens pallens*)終令幼虫20頭を放ち、6日後にその生死を調査し死虫率を求めた。

その結果、本発明化合物(7)、(8)～(11)、(14)～(16)、(20)、(21)、(24)～(26)、(28)、(29)、(31)、(37)～(39)、(44)～(46)および(47)の処理においては死虫率100%を示した。

【0120】

【発明の効果】

本発明化合物は、優れた有害生物防除効力を有することから、有害生物防除剤の有効成分として有用である。

【書類名】 要約書

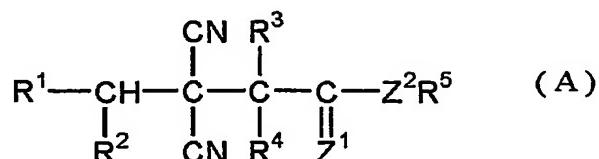
【要約】

【課題】

新しい有害生物防除効力を有する化合物及びその化合物の有害生物防除用途を提供すること。

【解決手段】

式 (A)



(式中、 R^1 はハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C6アルキル基等、 R^2 は水素原子等、 R^3 は水素原子等、 R^4 は水素原子等、 R^5 はハロゲン原子で置換されていてもよいC1-C6アルキル基等、 Z^1 及び Z^2 は同一又は相異なり酸素原子若しくは硫黄原子を表す。)

で示されるマロノニトリル化合物、該マロノニトリル化合物を有効成分として含有することを特徴とする有害生物防除剤及び該マロノニトリル化合物の有効量を、有害生物又は有害生物の生息場所に施用することを特徴とする有害生物の防除方法。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.